Neuartige isomere Platin- und Palladiumverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Alfred Rohm
aus Neu-Ulm

1937

Buchdruckerei Bölzle, Tübingen, Marktgasse 10

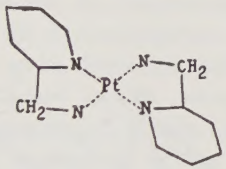
Dekan: Prof. Dr. Lehmann
Berichterstatter: Prof. Dr. Reihlen

Zum Druck genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Tübingen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Theoretischer Teil

Platin- und Palladiumtetramminsalze vom Typus $[PtAABB]x_2$ treten wie schon lange bekannt in zwei zweifellos stereoisomeren Formen auf. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß dies auch dann der Fall ist, wenn man je ein Amin A und B durch eine C_2-Brücke verbindet, also spiranartige Moleküle mit C-substituierten Aethylendiamen herstellt[1]). In allen bisher bekannten Fällen, in denen die Isomerie bisher beobachtet wurde, war die Symmetrieebene des Diamins zugleich die Symmetrieebene des durch die Nebenvalenzbindung an das Platin entstehenden 5-Rings. Zum Beispiel[2]).



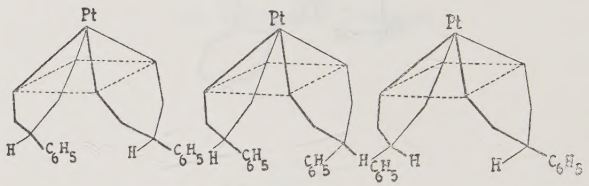
Auch haben derartige Moleküle nur dann eine Symmetrieebene, wenn beide Spiranringe eine gemeinsame Ebene haben, d. h. nur dann, wenn die vier Stickstoffatome und das Platinatom in einer Ebene liegen, wie es die klassische Theorie annimmt. In diesem Fall ist natürlich das Auftreten optischer Antipoden ausgeschlossen. Die Symmetrieebene verschwindet jedoch in jedem Fall, wenn das Platinatom nicht in einer Ebene mit den vier Stickstoffatomen liegt. Dies ist bei allen, d. h. sowohl reguläre wie verzerrt tetraedrischen und pyramidalen Anordnungen des Moleküls der Fall. Infolgedessen kann das Auftreten optisch aktiver Platinatome in allen bisher bekannten Fällen auch so gedeutet werden, daß, ganz wie es die klassische Theorie annimmt, die vier Stickstoff-

[1]) H. K. Drew und H. Head, Nature, London 132, 210 [1933].

[2]) Reihlen und Schnaidt, noch nicht veröffentlicht.

atome symmetrisch zum Platinatom in einem Rechteck oder Quadrat angeordnet seien, mit der einzigen Einschränkung, daß das Platinatom sich nicht im Schwerpunkt dieses Rechtecks befindet.

Mills [3]) hat vor längerer Zeit den Weg gewiesen, wie man experimentell diese Möglichkeit ausschließen kann. Konstruiert man nämlich ein Spiranmolekül, in dem die Symmetrieebene jedes der beiden Ringe nicht mit der Ringebene zusammenfällt, sondern senkrecht zu ihr steht, so sind bei pyramidalem Molekülbau drei cis-trans-isomere Anordnungen möglich, die jedoch sämtlich eine Symmetrieebene enthalten, also nicht in optische Antipoden zerlegbar sein können (s. unten). Gelingt es, ein solches Molekül in optische Antipoden zu zerlegen, so ist damit bewiesen, daß der Molekülbau nicht regulär pyramidal sein kann. Existieren cis-trans-isomere Formen, so ist damit bewiesen, daß die Anordnung auch nicht regulär tetraedrisch sein kann. Tritt cis-trans-Isomerie und optische Spaltbarkeit gleichzeitig auf, so beweist dies geometrisch, daß der Molekülbau verzerrt-tetraedrisch oder-pyramidal sein muß, wobei jedoch nur die erste Möglichkeit einen physikalischen Sinn hat.



Eine Ursache der Verzerrung könnte sein, daß die vier Stickstoffatome paarweise an zwei verschiedene Elektronenniveaus gebunden sind, was nichts anderes bedeuten würde, als daß der Abstand der ersten zwei Stickstoffatome vom Platin kleiner sein müßte als der der zweiten zwei Stickstoffatome. Da nun beim bis Aethylendiaminplatin-(II) die beiden Aethylendiaminmoleküle zweifellos gleichartig an das Platin gebunden sind, muß man in diesem Fall annehmen, daß jedes Aethylendiaminmolekül mit seinen zwei Stickstoffatomen in zwei verschiedene Niveaus gebunden ist. Zwei Stickstoffatome, die durch eine Aethylenbrücke verbunden sind, befinden sich aber in cis-Stellung. Das bedeutet also mit

[3]) Soc. 127, 2507 [1925].

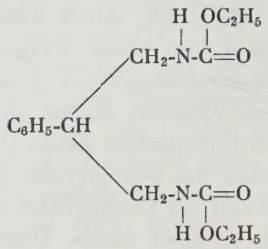
anderen Worten, daß sich nach dieser Vorstellung zwei Liganden dann in cis-Stellung befinden, wenn sie in verschiedenen Niveaus gebunden sind. Es müßten also die cis-Diaminplatinsalze im Gegensatz zu den entsprechenden trans-Salzen in optische Antipoden spaltbar sein. Nun unterscheiden sich aber derartige cis-Verbindungen von den trans-Verbindundungen dadurch, daß sie kaum zur Kristallisation gebracht werden können. Es gelang mir aber schließlich, durch Behandeln von cis-dichloro-diamin-platin mit α-Brompyridin einen Körper zu erhalten, der ein gut kristallisierendes Bromcamphersulfonat ergab. Nach der Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren zeigten die Analysen, daß nicht das erwartete Diamino-di-brompyridin-platin-(II)-bromcamphersulfonat entstanden war, sondern daß das Brompyridin nur ein Atom Chlor aus dem Kern verdrängt hatte und das Brompyridin-chloro-diamin-platin-(II) monobromcamphersulfonat erhalten wurde. Dieser Körper ist zwar vom Typus $[PtAABC]X_1$, müßte aber bei verzerrt tetraedrischem Bau ebenfalls in optischen Antipoden auftreten können. Der Körper zeigte aber nach fraktionierter Kristallisation außer der für das Bromcamphersulfonation berechneten Drehung keinen zusätzlichen Drehungsbeitrag.

Ich wandte mich nunmehr der Darstellung von spiranartigen Platinmolekülen zu, in denen die Symmetrieebene der einzelnen Spiranringe senkrecht zur Ringebene steht. Experimentell können derartige spiranartigen Komplexsalze realisiert werden, wenn man sie mit einem in 2-Stellung substituierten Propylen-1,3-diamin aufbaut. Leider sind indessen diese Amine sehr schwer zugänglich. So hat Mann[4]) das 2-Methyl-1,3-diamino-propan synthetisiert und daraus zahlreiche Salze des bis-2-methyl-1,3-diamino-propan-platin (II)-Ions mit einfachen und symmetrischen Säuren dargestellt. Indessen konnte er trotz systematischen Suchens keine Andeutung von cis-Transisomerie oder optischer Spaltbarkeit finden.

Die Erfahrung von Reihlen und Mitarbeitern hat aber gezeigt, daß in grundsätzlich ähnlich gelagerten Fällen die Spaltbarkeit überhaupt erst möglich wird, wenn man die asymmetriebedingende Methylgruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt. Ich habe mich deshalb entschlossen, das 2-Phenyl-1,3-diamino-propan und seine Komplexsalze mit zweiwertigem Platin und Palladium darzustellen und systematisch auf das Vorhandensein von Isomeren und deren Spaltbarkeit zu untersuchen. Wie schon hier bemerkt sein mag, konnten sowohl beim Platin und Palladium cis-trans-Isomere gefunden werden, dagegen war in keinem Falle eine Spaltung in optische Isomere möglich.

[4]) Journ. Ch. Soc. 1927, 2907.

Das 2-Phenyl-1,3-diamino-propan ist an sich schon vor einigen Jahren dargestellt worden [5]). Jackson und Kenner führten das verhältnismäßig leicht zugängliche Phenylglutarsäuredihydrazid mit Isoamylnitrit und absolutem Alkohol in das entsprechende Urethan über. (Phenyl-isopropyl-1,3-di (N-carbaminsäureätheylester).



Dieser Curtius'sche Abbau zum Urethan verläuft aber an sich schon mit schlechter Ausbeute. Relativ noch größere Verluste entstehen schließlich bei der Verseifung des Urethans mit Bromwasserstoffsäure zum bromwasserstoffsauren Amin, so daß es mir nicht gelang, auf diesem Wege mehr als einige Zehntelgramm des gesuchten Amins zu erhalten.

Eine Modifikation des Verfahrens hatte J. Nelles [6]) beschrieben, die zu guten Ausbeuten führen soll. Er setzt Phenylglutarsäurechlorid mit aktiviertem Natriumazid um und erhält so das salzsaure Amin in einer Ausbeute von 48 %. Leider stieß ich auf eine völlig unerwartete Schwierigkeit bei dem Versuch, das Säurechlorid aus Phenylglutearsäure und Phosphorpentachlorid darzustellen, was J. v. Braun [7]) offenbar keine Schwierigkeit machte, denn er beschreibt den Versuch nur in zwei Zeilen. Die Darstellung des Phenylglutarsäurechlorids gelang mir unter zahlreichen Versuchen nur einmal in größeren Mengen, als ich, genau wie J. v. Braun von dem sehr kostspieligen Malonsäuremethylester ausging und auf die Reinigung der Phenylglutarsäure keinen besonderen Wert legte. Verwandte ich dagegen eine sorgfältig gereinigte Phenylglutarsäure, die nach Vorländer [8]) über den viel billigeren Malonsäureäthylester und Zimtsäureäthylester, oder nach Meerwein [9]) über den Benzylidenbismalonsäuredimethylester dargestellt worden war, so erhielt ich beim Umsatz mit Phosphorpentachlorid selbst bei kleinen Ansätzen meist nicht

[5]) Jackson und Kenner, Journ. Ch. Soc. London 1928, 1658.
[6]) B. 65, 1345 [1931].
[7]) B. 64, 1787 [1931].
[8]) A. 320, 83 [1902].
[9]) A. 360, 344 [1908].

das gesuchte Chlorid; vielmehr trat, ehe das Chlorid im Hochvakuum überdestillierte, unter heftiger Chlorwasserstoffentwicklung und plötzlicher Dunkelrotfärbung Zersetzung ein und statt des gesuchten Säurechlorids destillierte das Säureanhydrid über.

Schließlich ging ich dazu über, das Amin durch Hydrieren des Phenylmalonsäuredinitrils in Essigsäureanhydrid und Platinoxyd als Katalysator darzustellen. Das Phenylmalonsäurenitril wurde nach Heßler [10]) dargestellt. Das Verfahren wurde in einigen Punkten abgeändert um bessere Ausbeute zu erhalten, was im Versuchsteil beschrieben ist. Bei der Hydrierung des Phenylmalonsäurenitrils in Essigsäureanhydrid wird die Acetylaminoverbindung in einer Ausbeute von nur etwa 50 % erhalten. Auch die Verseifung mit siedender Salzsäure verläuft keineswegs glatt, so daß auch bei dieser Operation die Ausbeute höchstens 50 % beträgt, was durch eine Abspaltung von Ammonchlorid bedingt ist. Das alkalisch gemachte Verseifungsprodukt wird mit Wasserdampf destilliert und das übergehende Gemisch von Ammoniak und Amin mit Salzsäure neutralisiert und daraus mit Natrium-p-nitrobenzoat das p-Nitrobenzoat des Amins gefällt. Auf diese Weise gelang die Trennung von Ammonchlorid, die auf anderen Wegen erhebliche Schwierigkeit macht, sehr glatt. Ich überzeugte mich durch einige Handversuche, daß auch zahlreiche andere 1,2-Diamine schwerlösliche p-Nitrobenzoate besonders leicht in andere Salze überführen, weil beim Versetzen mit starken Säuren die p-Nitrobenzoesäure praktisch quantitativ ausfällt. Im ganzen wurden auf diesem Weg ungefähr 60 g p-Nitrobenzoat des Amins, entsprechend 18 g freies Phenylpropylendiamin hergestellt. Das Amin selbst wurde nicht in freier Form isoliert; vielmehr stellte ich stets wäßrige Lösungen bekannten Gehalts dadurch dar, daß eine bestimmte Menge des p-Nitrobenzoats mit einem bekannten Ueberschuß von Schwefelsäure zersetzt und aus der so erhaltenen schwefelsauren Aminlösung die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barytlösung ausgefällt wurde.

Zur Darstellung der Komplexsalze ließ ich auf ein Mol Kaliumplatochlorid, bzw. Palladiumchlorür zunächst ein Mol des Amins einwirken. Dabei fällt beim Palladium sofort, beim Platin nach einigen Stunden das Dichloro-1,3-diamino-2-phenylpropan-platin (II)-bzw. Palladium (II) praktisch quantitativ aus. Beide Verbindungen sind in Wasser sehr schwer löslich und hellgelbbraun gefärbt. Um ein weiteres Molekül des Diamins einzulagern, wird eine Suspension der Dichloroverbindung mit der berechneten Menge Amin in viel Wasser am Rückflußkühler

[10]) Am. Journ. 32, 120 [1904].

gekocht. Beim Palladiumsalz geht der Umsatz ziemlich rasch, beim Platin geht er in einigen Stunden vor sich. Die Lösung wurde im Vakuum konzentriert und nach dem Abfiltrieren von einem Rest nicht umgesetzter Dichloroverbindung zur Kristallisation weitgehend eingeengt. Das Palladium-bis-diaminchlorid wird nach dem Umkristallisieren aus Wasser in Form von bronzegelben Kristallen rein erhalten. Das entsprechende Platinsalz konnte auf diesem Weg nicht rein erhalten werden, da es, wie die Analysen zeigten, anscheinend hartnäckig etwas Dichlorodiaminplatin festhielt. Eine Reinigung ließ sich wieder durch Umsatz mit Natrium-p nitrobenzoat erzielen, wobei das Bis-[1,3-diamino-2-phenyl-propan]-platin (II)-p-nitrobenzoat in Form von schönen weißen Kristallen erhalten wird. Um wieder rückwärts zum Chlorid zu gelangen, wurde das p-Nitrobenzoat mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, wobei mit der p-Nitrobenzoesäure auch das schwerlösliche Chlorid ausfällt. Nach der Extraktion der Säure mit Aceton und einmaligem Umkristallisieren aus Wasser war das Chlorid analysenrein. Es bildet schwach gelbgefärbte Kristalle mit $^1/_2$ Mol Kristallwasser. Unter der Voraussetzung, daß die Lagerung der Liganden nicht regulär tetraedrisch ist, war zu erwarten, daß diese beiden Chloride ein Gemisch der beiden cis-trans-isomeren Formen darstellen. Es wurde deshalb sowohl beim Platin als beim Palladium systematisch, nach dem im Versuchsteil wiedergegebenen Schema fraktioniert kristallisiert. Die Trennung in Isomere konnte bald in der Art wie die einzelnen Fraktionen kristallisierten, erkannt werden. In reiner Form isoliert, zeigten beide Isomeren beim Platin den gleichen Kristallwassergehalt von $^1/_2$ Mol, während bei den Isomeren der entsprechenden Palladiumverbindung die schwerlösliche α-Form ein Mol, die leichtlösliche β-Form $^1/_2$ Mol Kristallwasser besitzt. Alle Isomeren wurden schließlich durch Umsatz mit Natriumnitrat in die schwerlöslichen Nitrate übergeführt, die in schwachgelben wasserfreien Kristallen erhalten wurden. Zur sicheren Unterscheidung der Isomeren wurden ihre Löslichkeiten untersucht, was durch 24-stündiges Schütteln der Substanzen mit Wasser bei 25,0 ° im Thermostaten und Wägung der in einem bestimmten Volumen in Lösung gegangenen Substanzmenge geschah. 100 g der bei 25 ° gesättigten Lösung enthalten 0,35 g α-Platinverbindung und 0,55 g β-Platinverbindung. Beim Palladiumsalz enthalten 100 g Lösung 0,48 g α-Palladiumverbindung und 0,98 g β-Palladiumverbindung. Bezogen auf das isolierte Rohchlorid betrug die Ausbeute an schwerlöslichem Salz beim Platin 75 %, beim Palladium 60 %. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß schon bei der Darstellung des Rohchlorids über das p-Nitrobenzoat erhebliche Verluste entstehen, die sich natürlich nicht gleichmäßig auf beide Formen verteilen, sondern in erster Linie von der

leichtlöslichen Form getragen wird. Trotzdem ist es möglich, daß die Isomeren nicht in gleicher Menge entstanden sind und die schwerlösliche Form überwiegt.

Zu den Spaltungsversuchen wurden 1 g der schwerlöslichen α-Form mit den optisch aktiven Säuren umgesetzt. Es wurden Versuche mit α-Brom-d-campher-π-sulfonsäure, d-Champher-π-sulfonsäure, d-Champhernitronsäure, d-Weinsäure und Antimonyl-d-weinsäure gemacht. Die Bitartrate wurden aus den Chloriden durch Umsatz mit Silbertartrat und überschüssiger Weinsäure hergestellt. Sie eignen sich aber nicht zu Spaltungsversuchen, weil ihre Löslichkeit zu groß und ihr Kristallisationsvermögen zu klein ist. Die Salze mit Champhernitronsäure waren außerordentlich schwerlöslich und konnten deshalb auch nicht untersucht werden. Die Bromcamphersulfonate kristallisieren vorzüglich, sind aber auch sehr schwerlöslich, so daß ich zur Polarisation des Platinsalzes höchstens 300, des Palladiumsalzes sogar nur 200 mg in 100 ccm Wasser lösen konnte und die abgelesenen Winkel im 4 dm Rohr höchstens 0,55° betrugen. Da der molekulare Drehungsbeitrag des Bromcamphersulfonations in diesen Salzen 546 beträgt, bedeutet das, daß der molekulare Drehungsbeitrag des Platinkomplexes mindestens 20° betragen mußte, um objektiv nachweisbar zu sein. Er hätte eine Winkeldifferenz von 0,02° ergeben. Besonders kleine Winkelablesungen ergab die Polarisation des Platincamphersulfonats. Durch Umsatz mit Natriumbrechweinstein erhielt ich das ebenfalls sehr schwerlösliche Salz der Antimonylweinsäure. Sein Drehvermögen war ein wenig kleiner als das einer Natriumbrechweinsteinlösung gleicher Molarität, nämlich $[M]_D = 900$ statt 960 bei einem abgelesenen Winkel von 0,32°. Die Abweichung liegt schon dicht an der Fehlergrenze. Da außerdem das Drehvermögen der Antimonylweinsäure nicht ganz unabhängig von Neutralsalzzusätzen ist und schließlich die aus dem Salz als Nitrat zurückgewonnene Platinbase sich als inaktiv erwies, muß auch dieser Spaltungsversuch als mißlungen bezeichnet werden.

Aus dem negativen Verlauf der Spaltungsversuche können keine Schlüsse gezogen werden. Insbesondere glaube ich bei diesen Verbindungen nicht an eine pyramidale Lagerung der Liganden, denn, abgesehen davon, daß atomtheoretisch eine solche Anordnung nicht zu verstehen ist, existieren zwei trieyklische Verbindungen, bei denen eine pyramidale Lagerung der Liganden ausgeschlossen ist. Es ist dies das 1, 2, 3-Triamino-triäthylaminplatin (II)-chlorid von Mann[11]) und das Platoäthylthioglykolat von Ramberg[12]). Für diese Verbindungen hat Reihlen ge-

[11]) Journ. Ch. Soc. 1926, 489.

[12]) B. 43, 580 [1910].

zeigt, daß spannungstheoretisch nur eine annähernd regulär tetraedrische, aber keine plane oder pyramidale Anordnung der Liganden möglich ist. Die Zerlegung des Chlorids in zwei optisch inaktive isomere Formen beweist jedoch, daß die Anordnung der Liganden auch hier nicht regulär tetraedrisch sein kann.

Vorbemerkungen zu den einzelnen Versuchen

a) zu den Analysen.

Die Analysen wurden mit dem Halbmikroverbrennungsautomaten nach Reihlen und Weinbrenner ausgeführt. Da das Platin dabei leicht verspritzt, wurden Kontrollbestimmungen gemacht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel und Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Stimmten die beiden Analysenergebnisse überein, so wurden Kontrollbestimmungen nicht extra aufgeführt. Beim Palladium wurde ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und das nach dem Glühen erhaltene Palladiumoxyd im Wasserstoffstrom reduziert, und im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen.

b) zu den optischen Messungen.

Alle Polarisationsmessungen wurden im Landolt'schen Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld und Monochromator vorgenommen und zwar ausschließlich für die Wellenlänge von 5893 A. Es wurde stets in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur polarisiert. Es wurden durchschnittlich 10 Ablesungen gemacht und jedesmal der Mittelwert genommen.

Die große Lichtstärke des Apparates erlaubte es mit sehr kleinem Halbschattenwinkel zu arbeiten, so daß die Ablesungen auf etwa 0,005° reproduzierbar waren.

II. Praktischer Teil

Phenylcyanessigsäureäthylester[13])

150 g Benzylcyanid werden portionsweise durch den Rückflußkühler zu 200 g Kohlensäureäthylester (nach Hessler 150) und 35 g drahtförmigem Natrium in einen Liter absolutem Aether gegossen. Das Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung, der Aether kommt ins Sieden und ein weißer Körper scheidet sich in der gelbbraunen Flüssigkeit ab. Wenn die Reaktion zu heftig wird, muß gekühlt werden. Nach etwa 12 Stunden wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert, bis der weiße Körper in Lösung gegangen ist. Die ätherische Schicht wird mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibende Oel wird im Vakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf von Kohlensäureäthylester und Benzylcyanid geht zwischen 150° und 180° der Phenylcyanessigsäureäthylester über, der in reiner Form bei 154° und 15 mm Druck siedet. Ausbeute 179 g (74 % auf Benzylcyanid berechnet).

Phenylcyanacetamid[14])

179 g Phenylcyanessigsäureäthylester werden mit dem gleichen Gewicht hochkonzentriertem Ammoniak versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die feste Kristallmasse wird mit dem gleichen Volumen Wasser angerührt, abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man 105 g Phenylcyanacetamid vom Sm. P. 147° (69 % d. Th.).

Phenylmalonsäuredinitril[14])

Die Ueberführung des Amids in das Nitril gelingt nur gut, wenn das Amid rein ist. Ich überzeugte mich davon stets durch folgenden Ansatz. Verlief dieser befriedigend, so wurden die nächsten Ansätze mit der drei-

[13]) Hessler, Am. Journ. 32, 120 [1904].
[14]) Hessler, Am. Journ. 32, 120 [1904].

fachen Menge durchgeführt. Andernfalls wurde das Amid vorher durch weiteres Umkristallisieren gereinigt.

8 g Phenylcyanacetamid werden feinstgepulvert mit 4,2 g Phosphorpentachlorid gemischt und im Vakuumsäbelkolben auf etwa 130° erhitzt, bis die Reaktion beginnt. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört wird die Temperatur schnell gesteigert, worauf das Nitril bei 152—153° bei 20 mm Druck überdestilliert. Ausbeute 4—5 g (nach Hessler 4,2 g) gelblichgefärbtes Nitril. Zur Hydrierung wird das Nitril zweimal aus verdünntem Alkohol (1 : 1) umkristallisiert und schließlich die alkoholische Lösung noch durch Aktivkohle filtriert, bis das Nitril rein weiß ist. Sm. P. 69°.

1,3-Diacetylamino-2-phenyl-propann

10 g reines Phenylmalonsäurenitril wird in 100 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 g Platinoxydkatalysator[15]) bei 50° hydriert. Innerhalb 8 Stunden wird die berechnete Menge, 6750 ccm H_2 reduziert, davon 400 ccm Verbrauch des Katalysators, aufgenommen und die Reaktion kommt nahezu zum Stillstand. Der Katalysator wird durch eine 2 mm dicke Schicht Aktivkohle abfiltriert, mit Essigsäureanhydrid nachgewaschen und kann mitsamt der Kohle wieder verwendet werden; er ist in dieser Form sogar noch leistungsfähiger als vorher, und überträgt so durchschnittlich 2 L Wasserstoff pro Stunde. Das dunkel gefärbte Filtrat wird nochmals durch eine 3 mm dicke Schicht Kohle filtriert und erscheint dann nur noch hellbraun. Nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vakuum verbleibt die Acetylverbindung als zähe Masse und wird zur Entfernung der letzten Reste Essigsäureanhydrid mit 20 ccm Methylalkohol erwärmt und wieder im Vakuum abgedämpft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes im dreifachen Volumen Essigsäureäthylester, läßt man ihn zur Kristallisation über Nacht stehen. Die Menge der ausgefallenen Acetylverbindung ist sehr verschieden und beträgt 3—10 g. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester verbleiben von 10 g noch 7,6 g reine Acetylverbindung. Sm. P. 153,3°[16]) (46 % d. Th.). Die Mutterlaugen mit nichtkristallisierter Acetylverbindung werden bei der Weiterverarbeitung zum Aminchlorhydrat für sich verseift (s. nächstes Präparat).

22,45 mg Subst.: 54,53 mg CO_2, 15,48 mg H_2O
Ber. C 66,64 % H 7,75 %
Gef. C 66,2 % H 7,7 %

[15]) Adams, Am. Journ. 44, 1402 [1922].

[16]) Reihlen und Hessling hatten früher 144° angegeben, A. 493, 20 [1932].

1,3-Diamino-2-phenyl-propan-bis-p-nitrobenzoat

Die Verseifung der eben beschriebenen Acetylverbindung ist mit erheblichen Verlusten verbunden. 10 g werden mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure, 80 ccm Wasser, 3 Stunden im offenen Gefäß gekocht. Die verdampfte Säure wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Je nach Reinheit der Acetylverbindung tritt mehr oder weniger starke Schwarzfärbung und Abscheidung von dunklen Flocken auf. Bei der Verseifung der nichtkristallisierten Acetylverbindung scheidet sich viel Kohle ab. Nach beendeter Verseifung wird stark alkalisch gemacht und das Amin mit Wasserdampf abdestilliert. Das mit Salzsäure neutralisierte Destillat wird im Vakuum auf 50 ccm eingeengt und mit Natrium-p-nitrobenzoat gefällt. Zur Befreiung von beigemengtem Ammonium-p-nitrobenzoat, das weit leichter löslich ist, wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 9,8 g p-Nitrobenzoat (47 % d. Th.).

31,14 mg Subst.: 64,76 mg CO_2, 13,02 mg H_2O
$C_{23}H_{24}O_8N_4$ [484,2]
Ber. C 57,00 H 4,99
Gef. C 56,7 H 4,7.

Eine kleine Probe des Benzoats wurde durch Umsatz mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure und Abfiltrieren der ausgeschiedenen p-Nitrobenzoesäure in das ziemlich leicht lösliche 1,3-Diamino-2-phenyl-propan-nitrat übergeführt.

28,91 mg Subst.: 41,38 mg CO_2, 15,39 mg H_2O
$C_9H_{16}N_4O_6$ [276,1]
Ber. C 39,11 H 5,84
Gef. C 39,0 H 5,9.

Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-dichloroplatin(II)

Aus 4,84 g Diamin-p-nitrobenzoat wird mit 20 ccm n/1 HCl (ber. Menge) die p-Nitrobenzoesäure abgeschieden, abfiltriert und die Lösung des Chlorhydrats mit 20 ccm n/1 NaOH (ber. Menge) versetzt und auf 100 ccm verdünnt. Nach Zugabe von 4,15 g Kaliumplatochorid, gelöst in 50 ccm Wasser, wird kurz auf dem Wasserbad erwärmt und dann einige Stunden stehen gelassen, wobei die Chloroverbindung als hellgelbbrauner Körper ausfällt. (3,5 g) Aus dem Filtrat kann durch Stehenlassen bei 40° noch 0,6 g etwas dunkler gefärbte Chloroverbindung erhalten werden, wodurch die Ausbeute quantitativ wird.

35,81 mg Subst.: 34,40 mg CO_2, 11,09 mg H_2O
51,22 mg Subst.: 23,86 mg Pt
$C_9H_{14}N_2Cl_2Pt$ [416,2] Ber. C 25,95 H 3,39 Pt 46,90
Gef. C 26,2 H 3,5 Pt 46,6.

Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-p-nitrobenzoat

5,2 g p-nitrobenzoesaures Diaminophenylpropan wurden zur Abscheidung der p-Nitrobenzoesäure in der Reibschale mit 25 ccm n/1 H_2SO_4 (20 % Ueberschuß) verrieben, abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Filtrat und Wäschwasser werden vereinigt und die Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge einer eingestellten Bariumhydroxydlösung gefällt. Die wäßrige Aminlösung wird vom Bariumsulfat abdekantiert und die Rückstände durch Dekantieren gewaschen. Die Aminlösung wird auf 1,5 L verdünnt und am Rückflußkühler mit 4,45 g Dichlorodiaminphenylpropanplatin 2 Stunden gekocht. Dabei geht fast alles (Rückstand 0,2 g) als Bis-(1,3-diamino-2-phenylpropan)-platin (II)-chlorid in Lösung. Indessen ist es mir nicht gelungen durch einfaches Eindampfen der Lösung das Chlorid frei von der Dichloroverbindung zu erhalten (Pt ber. 33,95, gef. 34,5—35,5). Man engt deshalb das Filtrat im Vakuum nur auf 500 ccm ein und versetzt dann heiß mit einer Lösung von 15 g Natrium-p-nitrobenzoat in 50 ccm Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich das farblose Bis-(1,3-diamino-2-phenyl,propan)- platin (II)-p-nitrobenzoat in gut ausgebildeten Kristallen aeb. Ausbeute 7,4 g (83 %). Es wird aus der 130-fachen Menge Wasser umkristallisiert.

29,50 mg Subst.: 49,75 mg CO_2, 11,91 mg H_2O
33,22 mg Subst.: 7,85 mg Pt
$C_{32}H_{36}O_8N_6Pt$ [827,5] Ber. C 46,40 H 4,39 Pt 23,59
Gef. C 46,0 H 4,5 Pt 23,6.

Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-chlorid

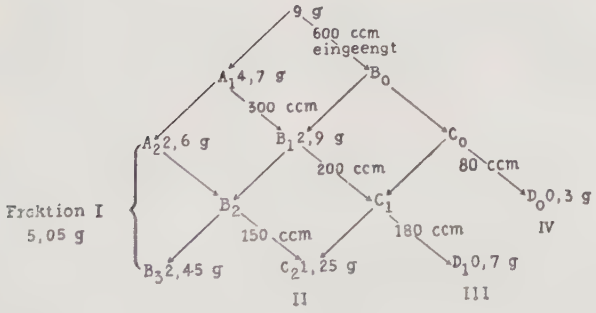
7,4 g rohes p-Nitrobenzoat wurden aus 1 L Wasser umkristallisiert und der Kristallbrei 1 Stunde bei Zimmertemperatur mit 20 ccm n/1 HCl turbiniert. Man erhält so ein Gemisch von p-Nitrobenzoesäure und dem Chlorid der Platinbase. Das Gemisch wurde zweimal mit je 30 ccm Aceton behandelt und so die p-Nitrobenzoesäure herausgelöst. Das zurückbleibende Chlorid wird aus 300 ccm Wasser umkristallisiert. Es bildet

gelbliche Kristalle. Ausbeute 4,2 g, bezogen auf ursprünglich angewandte Dichloroverbindung 68 %, auf p-Nitrobenzoat berechnet 84 %. Dieses Chlorid ist ein analysenreines Gemisch der isomeren Formen. (Analyse 1).

Bei einem zweiten Ansatz wurden 5,38 g Kaliumplatochlorid mit einer aus p-Nitrobenzoat erhaltenen Aminlösung (Platin: Amin = 1 : 2) in 1,5 L Wasser 3 Stunden gekocht. Bei diesem Vorgehen entsteht als Zwischenprodukt das Chloroplatoat der Platinbase, das sich nur schlecht umsetzt. Die Rohausbeute betrug infolgedessen nur 4,8 g (64 % d. Th.).

Fraktionierung und Löslichkeitsbestimmungen der Platinbisdiaminchloride

9 g Bisdiaminchlorid, die aus den beiden oben beschriebenen Ansätzen stammten, wurden systematisch nach folgendem Schema fraktioniert kristallisiert:



Von den Fraktionen I—IV wurden zur Löslichkeitsbestimmung je 0,1 g mit 6 ccm Wasser im Thermostaten bei 25,0 ° 24 Stunden geschüttelt. Die Filtrate wurden gewogen und im Platintiegel auf dem Wasserbad abgedampft und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die sich sehr leicht einstellte. Wie die Tabelle zeigt, besteht das Rohchlorid zu rund 75 % aus der schwerlöslichen α-Form.

Fraktion	g	% oder Gesamtmenge	g Lösung	mg gel. Stoff	g pro 100 ccm
I	5,05	56	4,849	17,117	0,353
II	1,25	14	5,995	22,388	0,373
III	0,7	8	5,882	25,384	0,434
IV	0,3	3	4,353	23,813	0,547

Die folgenden Verbrennungen zeigen, daß sich bei der Fraktionierung die Zusammensetzung nicht geändert hat.

Wegen dem nicht sehr genau reproduzierbaren Wassergehalt der Chloride, wurden noch durch Fällen der Chloridlösungen mit Natriumnitrat die Nitrate hergestellt, die schwer löslich sind und wasserfrei kristallisieren.

Chloride 1. Rohchlorid.

26,62 mg Subst.: 36,73 mg CO_2, 11,98 mg H_2O, 9,09 mg Pt
$C_{18}H_{28}N_4Cl_2Pt + 1/2H_2O$ [575,3] Ber. C 37,56 H 5,08 Pt 33,94
Gef. C 37,6 H 5,0 Pt 34,1.

2. Platinbisdiaminchlorid, Fraktion I.

63,17 mg Subst.: 86,71 mg CO_2, 28,26 mg H_2O, 21,48 mg Pt
$C_{18}H_{28}N_4Cl_2Pt + 1/2H_2O$ [575,3] Ber. C 37,56 H 5,08 Pt 33,94
Gef. C 37,4 H 5,0 Pt 34,0.

3. Platinbisdiaminchlorid, Fraktion IV.

22,70 mg Subst.: 31,68 mg CO_2, 10,93 mg H_2O.
31,55 mg Subst.: 10,73 mg Pt
$C_{18}H_{28}N_4Cl_2Pt + 1/2H_2O$ [575,3] Ber. C 37,56 H 5,08 Pt 33,94
Gef. C 37,8 H 5,3 Pt 34,0.

Nitrate.

1. Bis-(diamino-2-phenyl-propan)-platin (II)-nitrat, aus Chlorid Fraktion I.

22,97 mg Subst.: 29,32 CO_2, 9,58 mg H_2O, 7,28 mg Pt
$C_{18}H_{28}O_6N_6Pt$ [619,4] Ber. C 34,87 H 4,55 Pt 31,51
Gef. C 34,8 H 4,7 Pt 31,7.

2. Nitrat aus Chlorid, Fraktion IV.

37,23 mg Subst.: 47,57 mg CO_2, 15,25 mg H_2O, 11,68 mg Pt

$C_{18}H_{28}O_6N_6Pt$ [619,4] Ber. C 34,87 H 4,55 Pt 31,51

Gef. C 34,9 H 4,6 Pt 31,4.

Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin (II)-α-brom-d-campher-π-sulfonat der α-Form.

1 3g schwerlösliches Bisdiaminchlorid in 150 ccm Wasser gelöst, wurde mit 1,7 g Natriumbromcamphersulfonat (zweifach berechnete Menge) in der Hitze gefällt und dreimal fraktioniert kristallisiert.

29,95 mg Subst.: 44,25 mg CO_2, 13,36 mg H_2O

55,98 mg Subst.: 9,55 mg Pt

$C_{38}H_{56}O_8N_4Br_2S_2Pt + H_2O$ [1133,6]

Ber. C 40,22 H 5,16 Pt 17,22

Gef. C 40,2 H 5,1 Pt 17,1

76,23 mg Subst. zu 25 ccm H_2O 4 dm

$\alpha D = 0{,}576$ [M] D = 537,4

Drehungsbeitrag des Bromcamphersulfonations allein, berechnet: [M] D = 546.

α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin (II)-d-campher-π-sulfonat.

1 g α-Bisdiaminchlorid gelöst in 100 ccm heißem Wasser wird mit der doppelt berechneten Menge einer konzentrierten Lösung von Natriumcamphersulfonat (1,8 g) versetzt und stehen gelassen. Ausbeute 1,65 g (97 %). Die Substanz wurde dreimal fraktioniert kristallisiert.

30,83 mg Subst.: 15,98 mg CO_2, 16,72 mg H_2O

22,87 mg Subst.: 4,51 mg Pt

$C_{38}H_{58}O_8N_4S_2Pt + 2\,H_2O$ [93,7] Ber. C 45,89 H 6,29 Pt 19,64.

Gef. C 46,0 H 6,1 Pt 19,7.

71,78 mg Subst. zu 25 ccm H_2O 4 dm

$\alpha D = 0{,}12$ [M] D = 103,7.

Als Drehungsbeitrag des Camphersulfonations berechnet: [M] D = 103,8.

α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin (II)-d-camphernitronat.

0,5 g Bisdiaminchlorid der α-Form, gelöst in 50 ccm Wasser werden mit 0,7 g camphernitronsaurem Natrium in der Hitze versetzt. Das Salz fällt sofort als weißer Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und anderen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist, aus. Es ist daher zu Spaltungszwecken unbrauchbar.

27,32 mg Subst.: 51,68 mg CO_2, 16,28 mg H_2O
33,20 mg Subst.: 7,32 mg Pt
$C_{38}H_{56}O_6N_6Pt$ [887,7] Ber. C 51,37 H 6,36 Pt 21,99.
Gef. C 51,6 H 6,7 Pt 22,1.

α-Bis-(1,3-diamino-2-phenylpropan)-platin(II)antimonyltartrat.

1 g α-Bisdiaminchlorid, gelöst in 150 ccm heißem Wasser, wird in 2,5 g Natriumbrechweinstein (4 Mol, gelöst in 10 ccm Wasser) versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der beim Abkühlen grob kristallin wird. Ausbeute 1,75 g (93 %). Die Substanz wurde aus Wasser umkristallisiert.

60,75 mg Subst.: 63,51 mg CO_2, 22,13 mg H_2O
$C_{26}H_{36}O_{14}N_4Sb_2Pt + 2\,H_2O$ [1103,1] Ber. C 28,28 H 3,66
Gef. C 28,5 H 4,0

24,51 mg Subst. zu 25 ccm H_2O 4 dm
$\alpha D = 0{,}32$ [M] = 900.
Als Drehungsbeitrag des Antimonyltartrations ber.: [M] D = 961.

α-Brompyridin-chloro-diammin-platin(II)-monobromcampher-sulfonat.

9,25 g cis-Dichloro-diamin-plattin(II) werden mit 13 g α-Brompyridin in 500 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. 0,8 g eines gelblichen Körpers bleiben ungelöst und werden abfiltriert. Nach dem Eindampfen der Lösung auf etwa 50 ccm fällt beim Abkühlen 1,2 g ziemlich reines, unverändertes Dichloro-diamin-platin aus. Das Filtrat wird auf 100 ccm verdünnt und mit 16 g Natriumbromcamphersulfat gefällt. Ausbeute 12,4 g (53 %). Bei der Fraktionierung wurde eine schwerlöslichste Fraktion in Form weißer Kristalle erhalten, die folgende Analysen ergab:

56,15 mg Subst.: 45,65 mg CO_2, 15,49 mg H_2O
73,83 mg Subst.: 19,35 mg Pt
$C_{15}H_{24}O_4N_3ClBr_2SPt + H_2O$ [750,5]
Ber. C 23,98 H 3,46 Pt 26,01
Gef. C 23,9 H 3,3 Pt 26,2
0,2334 g Subst. zu 25 ccm H_2O 4 dm
$\alpha_D = 1{,}36$ $[M]_D = 273$.
Als Drehungsbeitrag des Bromcamphersulfonations Ber.: $[M]_D = 273$.

1,3-Diamino-2-phenylpropan-dichloro-palladium (II).

Aus 1 g Phenylpropylendiaminbenzoat wird durch 5 ccm n/1 HCl die p-Nitrobenzoesäure abgeschieden und aus dem Filtrat durch 5 ccm n/1 NaOH das Amin in Freiheit gesetzt. Die Aminlösung (50 ccm) wird mit einer konzentrierten Lösung von 0,36 g Palladium(II)chlorid versetzt, worauf die Chloroverbindung sofort als gelbbrauner Niederschlag ausfällt. Ausbeute 0,6 g (91 %).

27,03 mg Subst.: 33,01 mg CO_2, 11,00 mg H_2O, 11,18 mg PdO
$C_9H_{14}N_2Cl_2Pd$ [327,7] Ber. C 32,96 H 4,30 Pd 32,56
Gef. C 33,3 H 4,5 Pd 32,7.

Bis-(1.3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium (II) - chlorid.

Aus 15 g Aminbenzoat wird, wie Seite 14 beschrieben, mit Schwefelsäure und Bariumhydroxyd die Aminlösung hergestellt und mit einer Lösung von 2,7 g Palladiumchlorür versetzt und eine Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und im Vakuum eingeengt, wobei das Bis-diaminchlorid auskristallisiert. Ausbeute 6,3 g (85 %).

6 g davon wurden systematisch in gleicher Weise, wie das Platinsalz Seite 15, fraktioniert kristallisiert und die Löslichkeit bestimmt. Die Tabelle zeigt, daß auch hier viel weniger der leichtlöslichen β-Form gefaßt wurde.

Fraktion	g	% der Gesamtmenge	g Lösung	mg gel. Stoff	g pro 100 ccm
I	1,9	32	6,040	29,242	0,484
II	0,85	14	4,887	23,789	0,487
III	0,7	11	4,843	25,845	0,534
IV	0,7	11	7,571	74,560	0,985

1. Bisdiaminchlorid Fraktion I.

46,98 mg Subst.: 75,33 mg CO_2, 24,21 mg H_2O, 11,54 mg PdO

$C_{18}H_{28}N_4Cl_2Pd + H_2O$ [495,8] Ber. C 43,56 H 6,09 Pd 21,52
Gef. C 43,73 H 5,76 Pd 21,4.

2. Bisdiaminchlorid Fraktion IV.

24,16 mg Subst.: 39,17 mg CO_2, 12,61 mg H_2O, 6,09 mg PdO

$C_{18}H_{28}N_4Cl_2Pd + {}^1/_2H_2O$ [486,8] Ber. C 44,37 H 6,00 Pd 21,95
Gef. C 44,22 H 5,83 Pd 21,92.

Nitrate.

Da die Kristallwassergehalte nicht übereinstimmen, wurden noch durch Fällen der Tetraminchloridlösung mit Natriumnitratlösung die Tetraminnitrate hergestellt, die sehr schwerlöslich sind und beide wasserfrei in schwachgelben Kristallen erhalten wurden.

α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium(II)$_D$-nitrat
aus Fraktion I.

31,83 mg Subst.: 47,28 mg CO_2, 14,72 mg H_2O, 7,25 mg PdO

$C_{18}H_{28}N_6O_6Pd$ [530,8] Ber. C 40,69 H 5,32 Pd 20,10
Gef. C 40,5 H 5,2 Pd 19,8.

β-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium(II)-nitrat
aus Fraktion IV.

30,79 mg Subst.: 45,24 mg CO_2, 15,24 mg H_2O. 7,03 mg PdO

Ber. C 40,69 H 5,32 Pd 20,10
Gef. C 40,5 H 5,5 Pd 20,3.

α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium(II)-α-brom-d-campher-π-sulfonat.

0,95 g α-Palladiumbisdiaminchlorid (Fraktion I), gelöst in 150 ccm heißem Wasser wurden mit einer Lösung von 3 g Natriumbromcampher-sulfonat in 5 ccm Wasser versetzt und stehen gelassen. In kurzer Zeit waren 1,8 g gelbliche Nadeln ausgefallen, die aus Wasser fraktioniert kristallisiert wurden.

20,39 mg Subst.: 32,63 mg CO_2, 10,09 mg H_2O
41,29 mg Subst.: 4,40 mg Pd

$C_{38}H_{56}O_9N_4Br_2S_2Pd + H_2O$ [1045,1] Ber. C 43,63 H 5,20 Pd 10,21
Gef. C 43,6 H 5,5 Pd 10,6

52,34 mg Subst. zu 25 ccm H_2O 4 dm

$\alpha_D = 0{,}434$ $[M]_D = 541{,}5$

Als Drehungsbeitrag für das Bromcamphersulfonation berechnet: $[M]_D = 546$.

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden folgende Verbindungen neu hergestellt:

1. 1,3-Diamino-2-phenyl-propan-nitrat . . . . . .
2. 1,3-Diamino-2-phenyl-propan-p-nitrobenzoat
3. 1,3-Diamino-2-phenyl-dichloro-platin(II) . . . . . .
4. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-chlorid . . .
5. β-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-chlorid . . .
6. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-nitrat . . .
7. β-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-nitrat . . .
8. α-Bis(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-α-brom-d-campher-π-sulfonat . . . . . .
9. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin (II)-d-campher-π-sulfonat . . . . . .
10. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin(II)-d-campher-nitronat . . . . . .
11. α-Brompyridin-chloro-diamin-platin(II)-mono-α-brom-d-campher-π-sulfonat . . . . . .
12. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-platin (II) - antimonyl-d-tartrat . . . . . .
13. 1,3-Diamino-2-phenyl-propan-dichloro-palladium(II)
14. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium(II)-chlorid .
15. β-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium(II)-chlorid .
16. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan-palladium(I)-nitrat . .
17. β-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan-palladium(II)-nitrat . .
18. α-Bis-(1,3-diamino-2-phenyl-propan)-palladium (II)-α-brom-d-campher-π-sulfonat . . . . . .

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Reihlen, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich aufs herzlichste für sein stetes Interesse sowie seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Ich bin am 14. Dezember 1910 in Neu-Ulm als Sohn des Malers Alfred Rohm geboren. Das Zeugnis der mittleren Reife erhielt ich 1927 in der Realschule Neu-Ulm, das Abitur legte ich im Frühjahr 1930 an der Oberrealschule Ulm ab. Im Sommersemester 1930 begann ich in Tübingen mit dem Studium der Chemie und legte dort Ende Wintersemester 1931 das erste chemische Verbandsexamen ab. Die nächsten beiden Semester verbrachte ich in Hamburg, wo ich im Februar 1933 das zweite Verbandsexamen bestand. Im Sommersemester 1933 war ich an der Universität in Graz und habe in dem dortigen mikrochemischen Laboratorium die qualitative und quantitative Mikroanalyse erlernt. Im Wintersemester 1933 begann ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Reihlen eine Arbeit über gasförmigen Titanwasserstoff, die am Ende des Semesters abgebrochen wurde. Seit Sommersemester 1934 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation.

Alfred Rohm